

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

11

Veröffentlichungsnummer:

**0 210 378
A2**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 86107523.2

51 Int. Cl. 4: **C09B 67/26**, C09B 67/54

22 Anmeldetag: 03.06.86

30 Priorität: 13.06.85 DE 3521129

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
04.02.87 Patentblatt 87/06

64 Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB LI

71 Anmelder: **BAYER AG**
Konzernverwaltung RP Patentabteilung
D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

72 Erfinder: **Wolff, Joachim, Dr.**
Neuenhauser Weg 6
D-5060 Bergisch-Gladbach 2(DE)
Erfinder: **Koll, Jochen, Dipl.-Ing.**
Am Telegraf 40
D-5068 Odenthal 3(DE)
Erfinder: **Wolf, Karlheinz, Dr.**
Paul-Klee-Strasse 77
D-5090 Leverkusen(DE)
Erfinder: **Klipper, Reinhold Maria, Dr.**
Bismarckstrasse 13
D-5000 Köln 50(DE)
Erfinder: **Lange, Peter Michael, Dr.**
Walter-Flex-Strasse 9
D-5090 Leverkusen(DE)

84 Verfahren zur Herstellung konzentrierter Lösungen von anionischen Farbstoffen und Farbstoffadditiven.

87 Stabile konzentrierte wäßrige Lösungen von insbesondere anionischen Reaktivfarbstoffen erhält man auf verhältnismäßig einfache Weise, indem man Lösungen dieser Stoffe wie sie unmittelbar bei der Synthese anfallen, vorzugsweise mittels Membrantrennverfahren entsalzt und die die Schwerlöslichkeit verursachenden Kationen mit Hilfe von Ionenaustauschern austauscht.

EP 0 210 378 A2

Verfahren zur Herstellung konzentrierter Lösungen von anionischen Farbstoffen und Farbstoffadditiven

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung konzentrierter wäßriger Lösungen von anionischen Farbstoffen und anionischen Farbstoffadditiven ausgehend von Lösungen oder Dispersionen dieser Stoffe mit einem Salzgehalt \pm 5 Gewichtsprozent, vorzugsweise \pm 2 Gewichtsprozent, durch Austausch der die Schwerlöslichkeit verursachenden Kationen durch die die Löslichkeit verbessernden Kationen ohne Zwischenisolierung der den Farbstoffen bzw. Additiven zugrundeliegenden freien Säuren.

Die als Ausgangsmaterialien eingesetzten salzarmen Lösungen bzw. Dispersionen werden beispielsweise dadurch gewonnen, daß man durch Wahl geeigneter Reaktionsbedingungen -etwa durch Fällungsreaktionen -bei der Synthese des Farbstoffs bzw. Additivs, einen großen Teil der störenden Salze entfernt (vgl. z.B. DE-A 2 451 257).

Eine andere Möglichkeit besteht darin, den Farbstoff bzw. das Additiv auszufällen und die Salze auszuwaschen (vgl. z.B. DE-A 3 207 534).

Vorzugsweise benutzt man jedoch solche Lösungen oder Dispersionen, wie sie unmittelbar bei der üblichen Fabrikation anfallen, und die durch ein Membrantrennverfahren, beispielsweise Ultrafiltration, von der Salzlast befreit worden sind.

Solche Verfahren sind in der Literatur relativ häufig beschrieben worden.

Gemäß EP-A 114031 werden beispielsweise Lösungen von Na- und K-Salzen wasserlöslicher Reaktivfarbstoffe durch Membrantrennverfahren weitgehend von Ca- und Mg-Salzen befreit und mit bestimmten Puffersubstanzen versetzt.

In den angeführten Beispielen liegen die Reaktivfarbstoffe vor und nach dem Membrantrennverfahren als Na⁺-Salze vor. Als Ausgangsmaterialien dienen Syntheselösungen oder über NaCl und KCl isolierte Farbstoffpreßkuchen. Selbst nach Abtrennung der in diesen Materialien enthaltenen Inertsalze und Zugabe von Lösevermittlern wie ϵ -Caprolactam, Harnstoff u.ä. werden oftmals keine hochkonzentrierten, in der Kälte lagerstabilen Lösungen der Na⁺-Reaktivfarbstoffe erhalten. Insbesondere bei längerer Lagerung in der Kälte (+5°C bis -5°C) treten dann unerwünschte Farbstoffausfällungen auf, die erst nach Rühren und bei Raumtemperatur wieder in Lösung gebracht werden können.

Aus DE-A 805 891 (entspricht GB-A 2 015 018) ist ein Verfahren bekannt, bei dem die anorganischen Salze der rohen Farbstofflösungen durch Dialyse und Druckpermeation mit Hilfe von Ionenaustauschmembranen entfernt, und durch Lithium- oder Ammoniumsalze ersetzt werden. Die-

ses Verfahren ist jedoch wegen des hohen Bedarfs an entsalztem Wasser und an den vorstehend genannten leicht löslichen Salzen ziemlich unwirtschaftlich.

In der EP-A 126 830 ist schließlich ein Membrantrennverfahren beschrieben worden, das zur Durchführung des Kationenaustauschs zwecks Umwandlung der schwerlöslichen Farbsalze in leichter lösliche Salze die sogenannte Donnan-Dialyse anwendet. Nachteilig an diesem Verfahren ist die geringe Raum-/Zeitausbeute (gemäß Beispielen liegt die Betriebsdauer zwischen 72 und 96 Stunden).

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand daher darin, konzentrierte, lagerstabile, wäßrige Lösungen der genannten Wirkstoffe, vorzugsweise ausgewählter Reaktivfarbstoffe, ohne die vorstehend erwähnten Nachteile herzustellen.

Dieses gelingt erfindungsgemäß ganz oder zumindest (teilweise) dadurch, daß man den Kationenaustausch mit Hilfe von im Reaktionsmedium unlöslichen Ionenaustauscherharzen in Perlor Granulatform (englisch: "beads") durchführt.

Es ist als ausgesprochen überraschend anzusehen, daß dieses Verfahren glatt und problemlos verläuft, da erwartet werden konnte, daß die freien Farbsäuren in den mit den Austauschharzen gefüllten Säulen ausfallen würden und die bevorzugt einzusetzenden Reaktivfarbstoffe bei Verwendung der stark sauer wirkenden Harze hydrolysiert werden.

Die Behandlung der rohen Wirkstofflösungen mit den Ionenaustauschern kann grundsätzlich in beliebiger Reihenfolge durchgeführt werden, d. h., entweder vor oder nach der Entsalzung.

Vorzugsweise wird jedoch die Entfernung der Salze mittels Membrantrennverfahren vor der Ionenaustausch-Behandlung und der nachfolgenden Aufkonzentrierung vorgenommen.

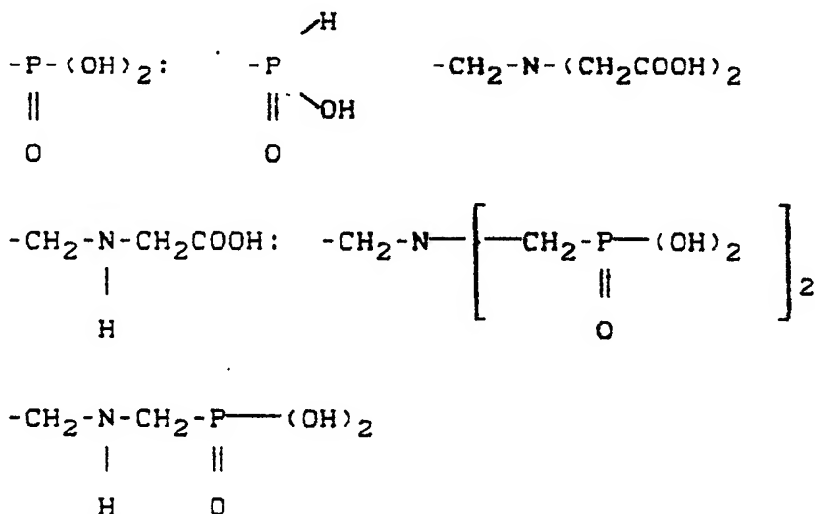
Als Membrantrennverfahren kommen beispielsweise Reversosmose und vor allem die Ultrafiltration in Betracht. Die dabei einzusetzenden Membranen sind allgemein bekannt und z. B. in Ullmann's "Encyclopädie der technischen Chemie", 4. Auflage, Band 16, Seite 515 (Verlag Chemie Weinheim/New York, 1978) aufgeführt. Darüber hinaus kommen spezielle ionische Membranen in Betracht, wie sie z. B. in EP-A 82355, EP-A 25973 und EP-A 61424 beschrieben sind. Besonders bevorzugt anzuwendende Membranen sind Porenmembranen, die ionische Gruppen enthalten, bevorzugt in Form von Farbstoffmolekülen.

Diese Membranen bestehen vorzugsweise aus Polyamid, Polysulfon, Polystyrol oder Polyvinylidenfluorid sowie deren Copolymeren.

Unter Porenmembranen werden solche verstanden, die einen Durchschnitts-Porendurchmesser von etwa 20 Å - 1 µm, vorzugsweise 20 - 500 Å aufweisen.

Die erfindungsgemäß einzusetzenden ionischen Membranen, insbesondere solche, deren Aminogruppen mit Reaktivfarbstoffen modifiziert wurden, zeigen bei der Ultrafiltration hohe Farbstoffrückhaltung bei gleichzeitig hervorragendem Permeatfluß für Lösemittel und insbesondere anorganische Salze, wie NaCl oder Na₂SO₄.

Der Membrantrennprozeß kann in allen üblichen Geräten durchgeführt werden. Die Form der Membran bzw. des Moduls ist beliebig. Im allgemeinen können folgende Membran- bzw. Modulformen eingesetzt werden: Hohlfasern, Hohlfeinfasern, Tubularmembranen, Wickelmodule, Platten-Rahmen-Module u.v.a.m.



Weitere geeignete Kationenaustauscher sind solche mit -COOH-Gruppen. Dazu gehören Kationenaustauscher auf der Basis von vernetzter Acrylsäure oder vernetzter Methacrylsäure, vernetztem und anschließend verseiftem Maleinsäureanhydrid. Als Vernetzer werden Vinylaromaten (bevorzugt Divinylbenzol, Trivinylcyclohexen, Octadien-1,7 und Hexadien-1,5 sowie deren Mischungen) eingesetzt.

In Betracht kommen auch feste Ionenaustauscher mit sauren Gruppen, die durch Kondensationsreaktionen hergestellt wurden. Hierzu gehören Kationenaustauscher auf der Basis von Phenol oder Phenolderivaten, die mit Formaldehyd kondensiert wurden. Stark saure Kationenaustauscher mit Sulfonsäuregruppen entstehen durch Kondensation von am Kern sulfonylierten Aromaten (Phenolsulfonsäure oder Naphthalinsulfonsäure) mit

Die anzuwendenden Drücke richten sich nach den Erfordernissen des jeweiligen Moduls und der jeweiligen Membran. Vorzugsweise liegen die Drücke zwischen 5 und 60 bar.

Geeignete Ionenaustauscher sind synthetische organische Ionenaustauscher auf Kunstharz-Basis, die saure Gruppen tragen und die bevorzugt in Periform hergestellt werden. Dazu gehören handelsübliche makroporöse oder gelförmige Peripolymerisate auf der Basis von vernetztem Polystyrol, bei dem die Styrolkerne durch Sulfonsäuregruppen oder -CH₂SO₃H-Gruppen substituiert sind. Als Vernetzer für Styrol oder substituierte Styrole werden Polyvinylaromaten und hierbei bevorzugt Divinylbenzol eingesetzt. Ferner kommen in Betracht Peripolymere auf Polystyrolbasis, deren Styrolkerne durch folgende Gruppen substituiert sein können:

Formaldehyd. Ferner können Harze mit -CH₂-SO₃H-Gruppen auf Phenolbasis durch gleichzeitige Reaktion von HCHO, Natriumsulfit und Phenol hergestellt werden.

Kondensationsharze mit Carboxygruppen werden durch Reaktion von HCHO mit z. B. 1,3,5 Resorcylsäure oder durch Umsetzung HCHO mit Phenoxyessigsäure, Resorcin-O-essigsäure oder analogen Verbindungen hergestellt.

In Betracht kommen auch schwach saure Harze, die durch Kondensation von Phenol oder Resorcin mit Formaldehyd hergestellt wurden. Neben den synthetischen organischen Ionenaustauschern können auch anorganische Kationenaustauscher als feste Säuren eingesetzt werden. Dazu gehören insbesondere die große Klasse der Zeolith-Mineralen oder die Klasse der Glaukonite - (Grünsande). Zu den Zeolithen gehören u. a. Mordeinit (Ca, K, Na) [Al Si₃O₁₂] • 6,6 H₂O und Natro-

lith $\text{Na}_2[\text{Si}_3\text{Al}_2\text{O}_{10}] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. Eingesetzt werden können natürliche anorganische Ionenaustauscher oder auch künstlich hergestellte anorganische Ionenaustauscher.

Kationenaustauscher der genannten Art sind in großer Zahl im Handel und in der Literatur beschrieben, vg. z. B. Ullmann's "Encyclopädie der tech. Chemie", 4. Auflage. Band 13, S. 279-346.

Als anionische Farbstoffe kommen prinzipiell alle Typen in Betracht soweit sie wasserlöslichmachende Gruppen aufweisen. Sie können den verschiedensten Klassen angehören. z. B. der Reihe der metallfreien oder metallhaltigen Mono- oder Polyazofarbstoffe, metallfreien oder metallhaltigen Azaporphinfarbstoffe wie Kupfer-, Kobalt- oder Nickelphthalocyaninfarbstoffe, der Anthrachinon-, Oxazin-, Dioxazin-, Triphenylmethan-, Nitro-, Azomethin-, metallfreie oder metallhaltigen Formazanfarbstoffe.

Diese Farbstoffe sind beispielsweise in "Colour Index" 3. Ed. Vol. 1, Seiten 1001 bis 1562 beschrieben.

Die anionischen Farbstoffe enthalten z. B. als wasserlöslichmachende Gruppe eine oder mehrere COOH -Gruppen, bevorzugt aber SO_3H -Gruppen oder deren Salze. auch anionische Aufheller kommen in Betracht.

Unter Reaktivfarbstoffen versteht man Farbstoffe, die eine oder mehrere reaktive Gruppen oder abspaltbare Substituenten aufweisen, welche beim Aufbringen der Farbstoffe auf Cellulosematerialien in Gegenwart säurebindender Mittel und gegebenenfalls unter Einwirkung von Wärme mit

den Hydroxylgruppen der Cellulose oder beim Aufbringen auf Superpolyamidfasern, wie Wolle, mit den NH -Gruppen dieser Fasern unter Ausbildung kovalenter Bindungen zu reagieren vermögen.

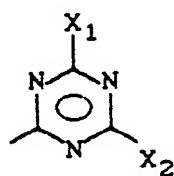
Geeignete Reaktivgruppen, welche mindestens einen abspaltbaren Substituenten an einen heterocyclischen Rest gebunden enthalten, sind unter anderem solche, die mindestens einen reaktiven Substituenten an einen 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Ring gebunden enthalten, wie an einen Monazin-, Diazin-, Triazin-, z. B. Pyridin-, Pyrimidin-, Pyridazin-, Thiazin-, Oxazin oder asymmetrischen oder symmetrischen Triazinring, oder an ein derartiges Ringsystem, welches einen oder mehrere ankondensierte Ringe aufweist, wie ein Chinolin-, Phthalazin-, Cinnolin-, Chinazolin-, Chinoxalin-, Acridin-, Phenazin- oder Phenanthridin-Ringsystem; die 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Ringe, welche mindestens einen reaktiven Substituenten aufweisen, sind demnach bevorzugt solche, die ein oder mehrere Stickstoffatome enthalten und 5- oder bevorzugt 6-gliedrige carbocyclische Ringe ankondensiert enthalten können.

Unter den reaktiven Substituenten am Heterocyclus sind beispielsweise zu erwähnen:

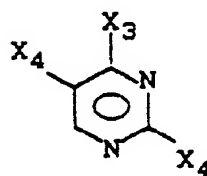
Halogen (Cl, Br oder F), Azido- (N_3) , Rhodanido, Thio, Thioether, Oxyether.

Bevorzugt sind im Fall der vorliegenden Erfindung Reaktivfarbstoffe mit Reaktivgruppen auf Basis folgender Systeme: Mono- oder Dihalogensymmetrische Triazinylreste, Mono-, Di- oder Trihalogenpyrimidinylreste oder halogensubstituierte Chinoxalinylnylcarbonylreste.

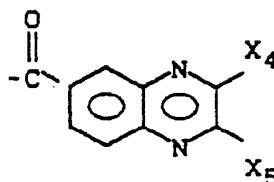
Bevorzugt sind Reaktivgruppen der Formeln



und



45



worin

$X_1 = F$

$X_2 = Cl, F, NH_2, NHR, OR, CH_2R, SR$

$X_3 = Cl, F, CH_3$

$X_4 = Cl, F$

$X_5 = Cl, F, CH_3$

wobei

R = Alkyl (insbesondere gegebenenfalls durch OH, SO_3H , COOH, substituiertes C₁-C₄-Alkyl), Aryl - (insbesondere gegebenenfalls durch SO_3H , C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Phenyl), Aralkyl - (insbesondere gegebenenfalls durch SO_3H , C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Benzyl).

Farbstoffe, welche die obengennannten Reaktivgruppensysteme enthalten, sind beispielsweise aus folgenden Publikationen bekannt:

US-A 3 377 336, US-A 3 527 760

GB-A 1 169 254, US-A 3 669 951

DE-B 1 644 208, GB-A 1 188 606

DE-A 2 817 780, ES-A 479 771

Unter den nicht heterocyclischen Reaktivresten sind beispielsweise zu erwähnen β -Chlorethylsulfonyl, β -Acetoxyethylsulfonyl, β -Sulfatoethylsulfonyl, β -Thiosulfatoethylsulfonyl, β -Sulfatoethylsulfonylmethylamino und Vinylsulfonylmethylamino-Gruppen.

Die Reaktivfarbstoffe können auch Kombinationen zweier Reaktivreste enthalten.

Als anionische Farbstoffadditive kommen in Betracht: insbesondere anionische Dispergiermittel, beispielsweise seien genannt: Alkaliligninsulfonate, Kondensationsprodukte aus Phenolen. Formaldehyd und Sulfiten, Sulfobornsteinsäurederivate oder Kondensationsprodukte aus aromatischen Sulfosäuren und Formaldehyd wie beispielsweise Naphthalinsulfonsäuren, Ditolythersulfonsäuren oder Terphenylsulfonsäuren mit Formaldehyd.

Gemäß einer bevorzugten Verfahrensvariante wird eine salzhaltige Lösung anionischer Farbstoffe oder Farbstoffadditive mit einer Wirkstoffkonzentration von 1-15, vorzugsweise 3-10 Gew.-%, auf < 1 Gew.-% anorg. Salze über ein Membrantrennverfahren entsalzt und anschließend wird das Retentat zwecks Kationenaustausch über das Austauschharz geführt und mit einer Base, welche die zur Löslichkeitsverbesserung dienenden Kationen spendet, neutralisiert (beispielsweise LiOH, Li_2CO_3 ,

Ammoniak, Amine und/oder Alkanolamine). Danach kann, falls erwünscht, eine weitere Aufkonzentrierung der Farbstoff- oder Dispergiermittel-Lösung erfolgen.

Zweckmäßigerweise werden bei dem Kationenaustausch die die Schwerlöslichkeit verursachenden Ionen (im allgemeinen Na^+) nicht quantitativ gegen die Löslichkeit verbessernden Ionen - (z. B. Li^+) ausgetauscht. Es hat sich vielmehr gezeigt, daß solche Lösungen eine optimale Lagerstabilität aufweisen, in denen Mischsalze der Wirkstoffe mit einem Li^+/Na^+ -Molverhältnis von 3:1 bis 1:3, vorzugsweise annähernd 1:1, vorliegen.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen konzentrierten Flüssigeinstellungen weisen im allgemeinen folgende Zusammensetzung auf:

7 -35 Gew.-% anionischer Farbstoff oder Additiv,

0 -30 Gew.-% löslichkeitserhöhende wasser-mischbare organische Verbindungen und/oder andere übliche Zusatzstoffe,

0 -5 Gew.-% anorganische Salze, bevorzugt < 2 Gew.-%,

0 -5 Gew.-% Puffersubstanzen,

Rest: Wasser

Bevorzugte Verfahrensprodukte sind derartige Lösungen von Reaktivfarbstoffen, mit einem Na^+/Li^+ -Verhältnis der obengenannten Art.

Als löslichkeitserhöhende wasser-mischbare organische Verbindungen seien beispielsweise genannt: ethoxylierte Ammoniumverbindungen, niedere aliphatische oder cyclische Amide, bevorzugt ϵ -Caprolactam und N-Methylpyrrolidon und/oder niedere aliphatische Sulfoxide und/oder -schwefelhaltige Verbindungen wie Dimethylsulfon, Diethylsulfon, Sulfolan, Sulfolen und deren in α - und/oder β -Stellung substituierten Derivate und/oder hydrotrope Verbindungen, wie Thioharnstoff und Harnstoff sowie deren Derivate. Besonders bevorzugt ist N,N'-Dimethylharnstoff. Bei Anwendung nicht reaktiver Farbstoffe sind desweiteren Mischungen mit Aminen wie z. B. Triethylamin, Triethanolamin und ähnlicher Derivate sowie Mischungen mit Glykolen und deren Ether einsetzbar.

Geeignet sind ferner als Zusatzstoffe nichtionogene Tenside, wie langkettige oxethylierte Amine, Alkohole und Phenole sowie anorg. oder org. Säuren, wie beispielsweise Ameisensäure, Methansulfonsäure, Essigsäure, Zitronensäure oder Milchsäure.

Die Lösungen können, falls sie als konzentrationserhöhende Zusatzstoffe feste Produkte enthalten, in üblicher Weise gegebenenfalls nach Zusatz üblicher Einstellmittel zum Trocknen gebracht werden, beispielsweise durch Sprühtrocknung. Man erhält dabei salzarme Pulver-bzw. Granulatformulierungen mit verbesserter Löslichkeit.

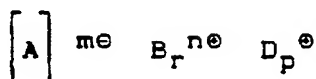
Als Einstellmittel kommen übliche Einstellmittel, d.h. feste Verbindungen in Frage, die keine Reaktion mit der Reaktivgruppe eingehen wie z. B. Polyphosphate, vorzugsweise aber Nichtelektrolyte wie Polyvinylpyrrolidon, Harnstoff, Salze von wasserlöslicher aromatischer Sulfosäure wie Benzolsulfonsäure und anionische Dispergiermittel wie sulfatierte primäre oder sekundäre aliphatische Alkohole mit 10 bis 18 Kohlenstoffatomen, sulfatierte Fettsäureamide, sulfatierte Alkylenoxyaddukte, sulfatierte partiell veresterte mehrwertige Alkohole und vor allem Sulfonate wie langkettige Alkylsulfonate, beispielsweise Laurylsulfonat, Stearylsulfonat, Mersolate, Natriumdialkylsulfosuccinate, wie Natriumdioctylsulfosuccinat, wie Tauride, beispielsweise Oleylmethyltaurid (Natriumsalz), Alkylarylsulfonate wie Alkylbenzolsulfonate mit geradkettiger oder verzweigter Alkylkette mit 7 bis 20 Kohlenstoffatomen und Mono- und Dialkyl-naphthalinsulfonate wie Nonylbenzolsulfonat, Dodecylbenzolsulfonat und

Hexadecylbenzolsulfonat sowie 1-Isopropyl-naphthalin-2-sulfonat, Di-iso-propyl-naphthalinsulfonat und insbesondere Kondensationsprodukte aus aromatischen Sulfonsäuren und Formaldehyd wie Naphthalinsulfonsäuren, Ditolyethersulfonsäuren oder Terphenylsulfonsäuren mit Formaldehyd und/oder Kondensationsprodukte aus Cyclohexanon, Formaldehyd und Bisulfit und/oder Ligninsulfonate. Weiterhin können noch übliche Entstaubungsmittel wie Öle, Öl/Emulgator-Mischungen oder Phthalsäureester zugesetzt werden.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Produkte finden vielerlei Verwendung, z. B. für die Zubereitung von Färbebädern oder Druckpasten zum Färben von natürlichen und synthetischen Substraten, insbesondere Baumwolle, Wolle, Regeneratcellulose, Papier und Leder.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen konzentrierten Lösungen von Mischsalzen anionischer Farbstoffe (bevorzugt Reaktivfarbstoffe) bzw. Farbstoffadditive, die praktisch frei von Stellmitteln sind (d. h. mit einem Gehalt unterhalb 2 Gew.-%), sind neu und deshalb ebenfalls Gegenstand dieser Erfindung.

Derartige Mischsalze entsprechen vorzugsweise der allgemeinen Formel



worin

A = Anion eines Farbstoffs oder Additivs,

B = Na, K, Ca oder deren Mischungen,

D = H, Li, NZ_3 oder NZ_4

Z = H oder ggf. subst. Alkyl,

m = ganze Zahl von 1 -6,

r/p = ganze Zahl von 1 -5, wobei $p+r.n=m$,

n = 1 oder 2

bedeuten.

Vorzugsweise stehen

A für das Anion eines Reaktivfarbstoffs,

B für Na und

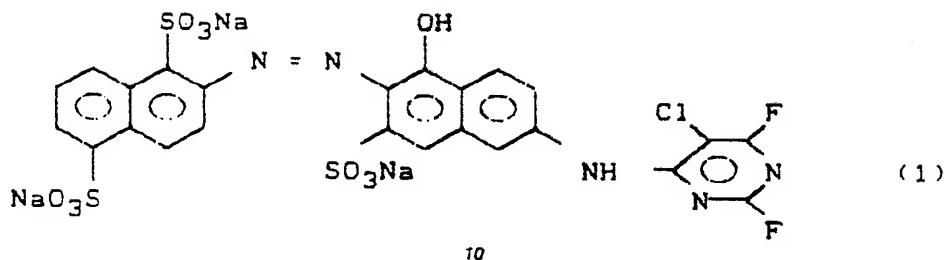
D für NZ_3 , NZ_4 und insbesondere Li.

Geeignete Alkylreste Z sind C_1 - C_4 -Alkylreste, die durch OH, C_1 - C_4 -Alkoxy oder $-(E-O)_q-Z'$ substituiert sein können, wobei E = Alkylen (z. B. C_2H_4), $Z'H$ (oder C_1 - C_4 -Alkyl) und q 2-10 bedeuten.

Gegenüber den aus GB-A 1 318 111 bekannten Farbstoffpräparationen, bestehend im wesentlichen aus dem Na-Salz eines Reaktivfarbstoffs und einem anorganischen Li-Salz als Stellmittel, zeichnen sich die erfindungsgemäßen Mischsalze durch eine bessere Lagerstabilität der daraus hergestellten konzentrierten wäßrigen Lösungen aus.

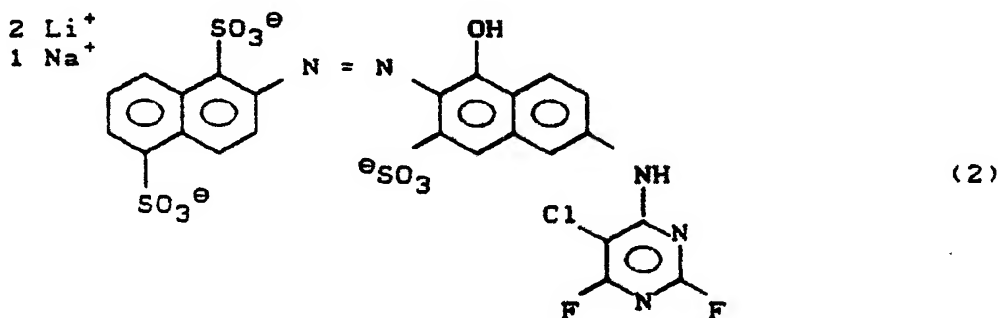
Beispiel 1

1140 g Preßkuchen, der 35 Gew.-% Reaktivfarbstoff der Formel (1) und 15 Gew.-% NaCl enthält, werden in 8860 g Wasser gelöst. Dieser Lösung



werden bei Raumtemperatur und 40 bar auf einem Druckpermeationslaborgerät mit 0,36 m² einer Membran eines aromatischen Polysulfon-Derivates mit Trenngrenze ca. 8000 MG während 150 min kontinuierlich bei Zugabe von 20 l dest. Wasser 20 l nahezu farbstoff-freies salzhaltiges Permeat entzogen. Anschließend werden die 10 l 4 % Reaktivfarbstoff (1) enthaltende Retentat-Lösung über eine Säule, gefüllt mit 1,5 l eines stark sauren vernetz-

ten Polystyrol-Kationenaustauschers gegeben. Nach Neutralisation mit LiOH·H₂O werden der Lösung erneut auf dem Druckpermeationslaborgerät 7,9 l farbstoff-freies Permeat abgezogen. Nach Zugabe von 110 g ε-Caprolactam erhält man eine auch in der Kälte lagerstabile Lösung, die 18 Gew.-% des Reaktivfarbstoffs der Formel (2) als "Mischsalz Na⁺/Li⁺" enthält.

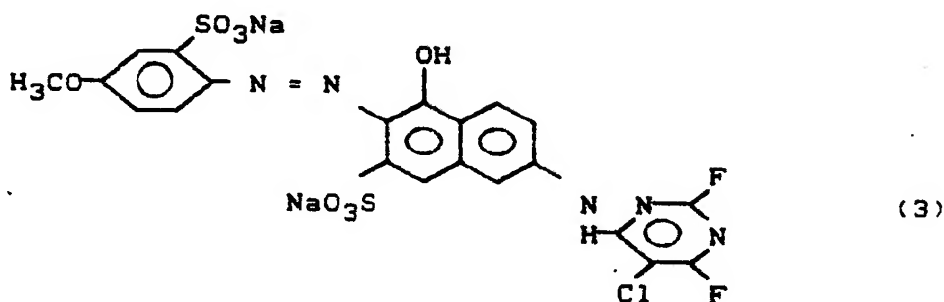


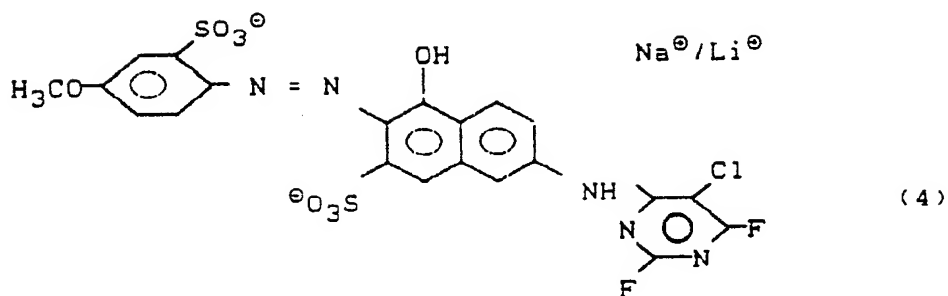
Nach Zusatz der für die Reaktivfärberei üblichen Hilfsmittel kann mit dieser Lösung Baumwolle in bekannter Weise gefärbt werden.

Beispiel 2

Man verfährt wie in Beispiel 1, jedoch sind in der Ausgangslösung 3 % Reaktivfarbstoff der Formel (3), 1,5 Gew.-% Dicyandiamid und 1,5 Gew.-% NaCl enthalten. Die Menge an Kationenaustauscher

beträgt 1 l. Nach dem Kationenaustausch gegen H⁺ wird mit LiOH·H₂O neutralisiert und auf 3 l aufkonzentriert. Nach Zugabe von 45 g Dicyandiamid und 10 g Boratpuffer erhält man eine lagerstabile Lösung, die 10 Gew.-% Reaktivfarbstoff der Formel (4) enthält.

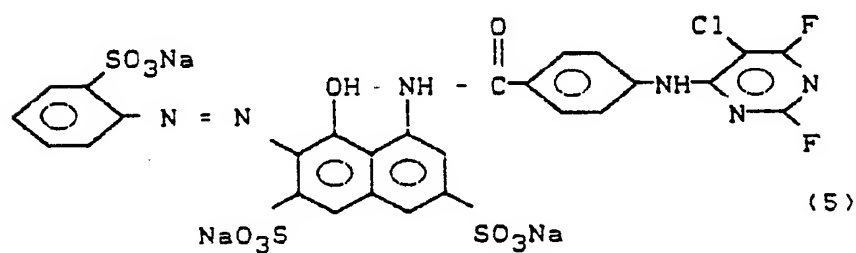


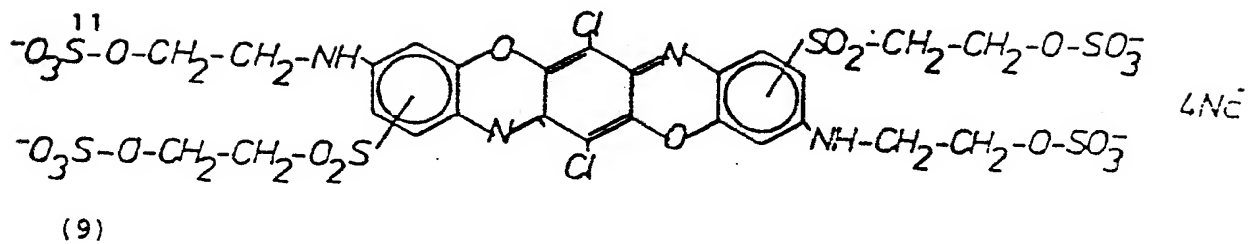
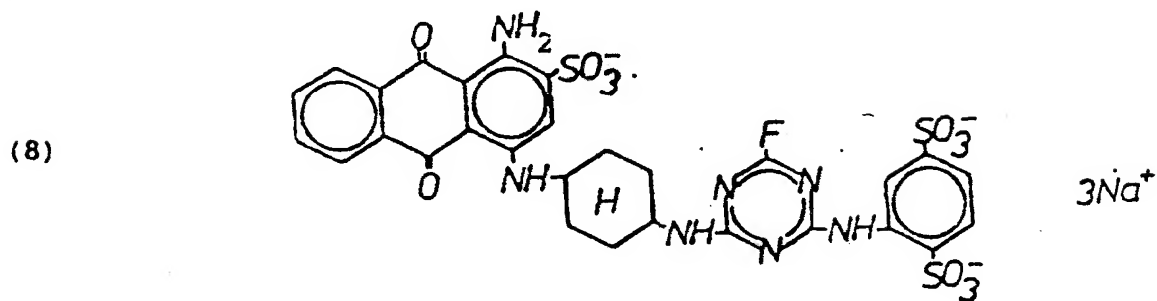
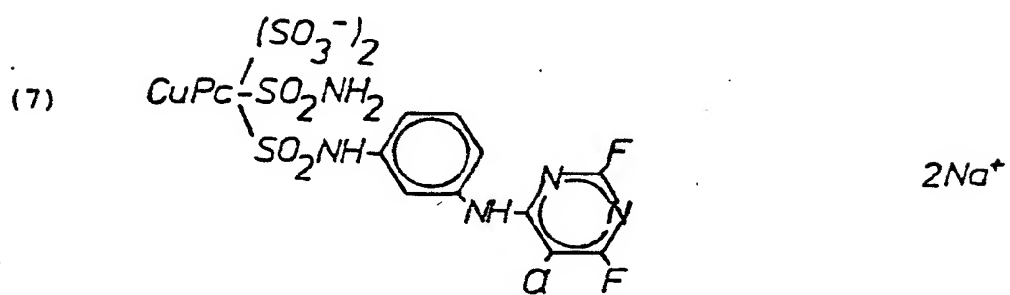
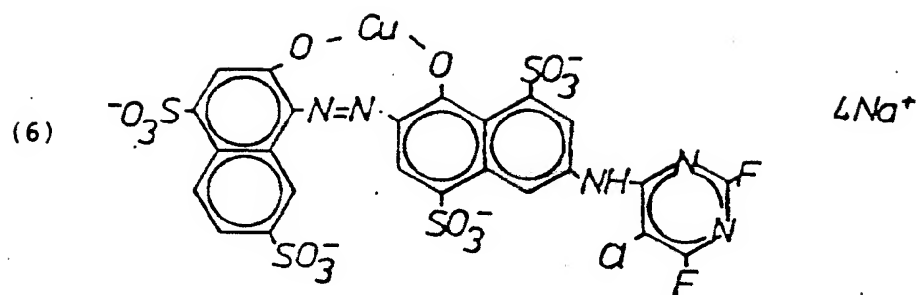


Beispiele 3-10

Man verfährt wie in Beispiel 1, verwendet jedoch Ausgangslösungen, die 3 % der Farbstoffe - (5) -(12) sowie ca. 2 % NaCl enthalten. Von dem Kationenaustauscher werden 1,5 l eingesetzt. Nach

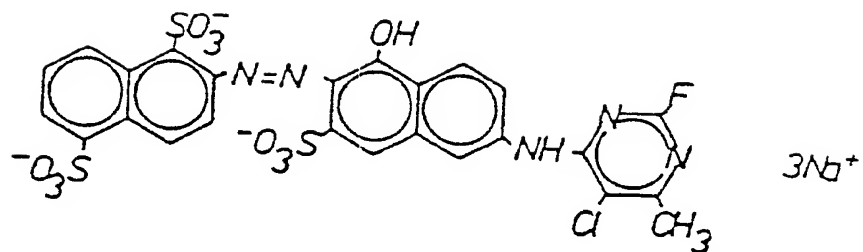
dem Austausch gegen H^+ wird mit $LiOH \cdot H_2O$ neutralisiert und aufkonzentriert. Nach Zusatz der in Tabelle 1 aufgeführten Lösevermittler und 0,5 Gew.-% Boratpuffer erhält man in allen Fällen, selbst in der Kälte, lagerstabile Lösungen der Reaktivfarbstoffe, die jetzt in Form von Na^+/Li^+ -Mischsalzen vorliegen.



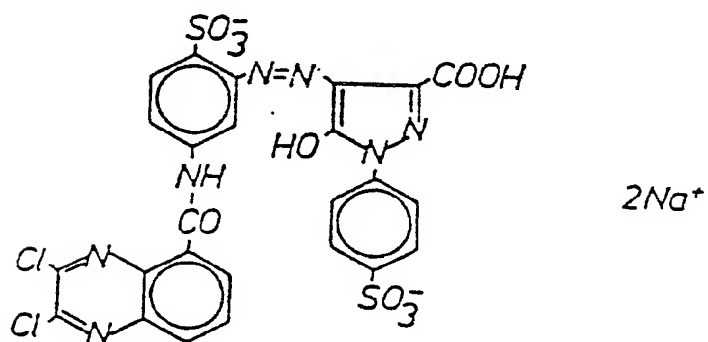


5

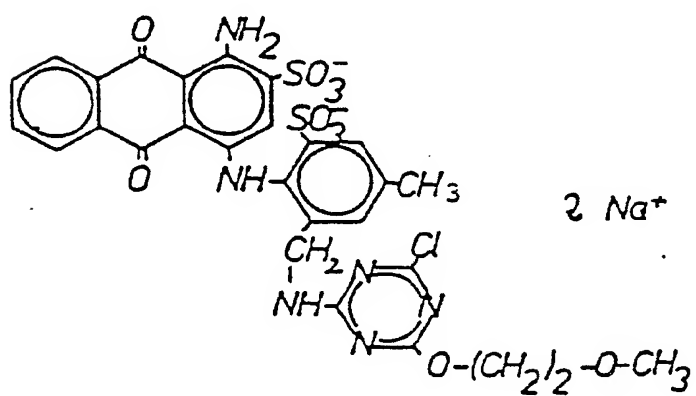
(10)



(11)



(12)



55

Tabelle 1:

| Bsp. | Farbstoff- Gehalt | Lösevermittler | Li ⁺ /Na ⁺ |
|------|----------------------|------------------------------------------------------|----------------------------------|
| 3 | 12 % | 15 % ϵ -Caprolactam 3 % Dicyandiamid | 1:1 |
| 4 | 11 % | 20 % ϵ -Caprolactam | 1:3 |
| 5 | 18 % | 20 % ϵ -Caprolactam | 1:1 |
| 6 | 15 % | 15 % ϵ -Caprolactam 3 % Methylpyrrolidon | 2:1 |
| 7 | 10 % | 3 % Dicyandiamid | 1:1 |
| 8 | 15 % | - | 2:1 |
| 9 | 20 % | - | 1:1 |
| 10 | 20 % | 20 % N,N'-Dimethylharnstoff | 1:1 |

35

Beispiel 22

Beispiele 11-20

Es wird verfahren nach Beispiel 1, jedoch wird als Membran eine Polysulfon-Membran gemäß EP-A 61424 verwendet. Als Reaktivfarbstoff wird die Verbindung (12) verwendet.

Beispiel 21

Es wird verfahren nach Beispiel 1, nur daß in der Ausgangslösung 5 % Reaktivfarbstoff der Formel (7), 16 % ϵ -Caprolactam und 15 % NaCl enthalten sind. Nach Entsalzung und Ionenaustausch wird die Lösung auf 20 % Farbstoff aufkonzentriert. Die erhaltene Flüssigpräparation ist nach Zugabe von 10 % ϵ -Caprolactam und 0,5 % Boratpuffer über Monate lagerstabil.

40

1 l einer Lösung enthaltend 3 Gew.-% Reaktivfarbstoff der Formel (9) mit einem Anteil von 10 % Ca-Ionen und 90 % Na-Ionen, 0,2 Gew.-% CaSO₄ und 0,5 Gew.-% Na₂SO₄ werden über eine Säule, gefüllt mit 0,3 l eines stark sauren vernetzten Polystyrol-Kationenaustauschers gegeben. Nach Neutralisation auf pH = 5 mit LiOH·H₂O kann die Farbstofflösung auf einem Labor-Druckpermeationsgerät gemäß Beispiel 1 mit 3 l entsalztem Wasser entsalzt und auf ca. 12 Gew.-% Farbstoffgehalt aufkonzentriert werden.

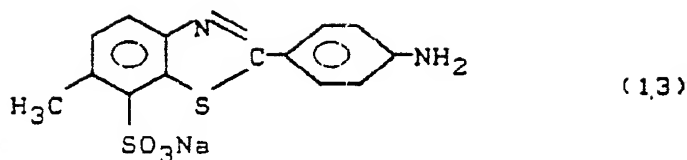
45

50

Beispiel 23

10 l einer Lösung enthaltend 2 Gew.-% Farbstoff der Formel (13) und 1,5 Gew.-% NaCl werden

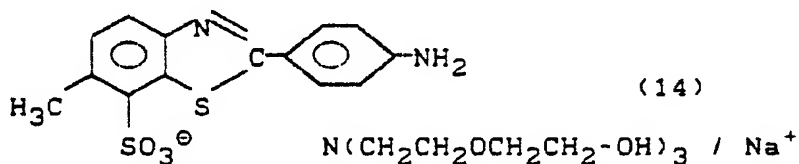
55



auf einem Labor-Druckpermeationsgerät gemäß Beispiel 1 mit 20 l entsalztem Wasser entsalzt und durch eine mit 1,5 l stark saurem Polystyrolkationenaustauscherharz gefüllte Säule gegeben. Die Lösung wird anschließend mit einem

10

Kondensationsprodukt aus Triethanolamin mit 3 mol Ethylenoxid neutralisiert. Nach Aufkonzentrierung auf 2 l erhält man eine Lösung, die 10 Gew.-% Farbstoff der Formel (14) enthält.



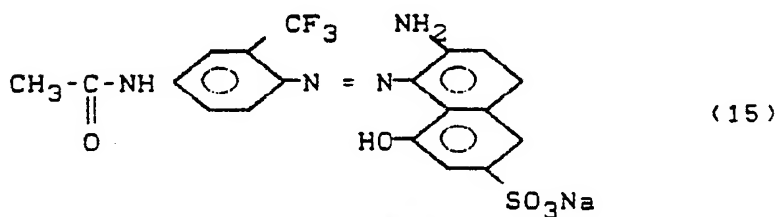
Beispiel 24

25

Es wird verfahren gemäß Beispiel 23, nur daß in der Ausgangslösung 2 % Farbstoff der Formel (15) enthalten sind. Die auf 1 l aufkonzentrierte, gemäß Beispiel 23, neutralisierte salzfreie Farbstofflösung wird durch Zugabe von 40 Gew.-%

30

Diethylenglykolmonoethylether stabilisiert.



40

mit Hilfe von im Reaktionsmedium unlöslichen Ionenaustauschern in Perl- oder Granulatform durchführt.

45

2) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß von solchen Lösungen bzw. Dispersionen ausgeht, die mittels eines Membrantrennverfahrens auf die genannten niedrigen Salzgehalten eingestellt worden sind.

50

3) Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die mit den Ionenaustauschern behandelten salzarmen Lösungen bzw. Dispersionen anschließend mittels eines Membrantrennverfahrens aufkonzentriert.

55

Ansprüche

1) Verfahren zur Herstellung konzentrierter wäßriger Lösungen von anionischen Farbstoffen und anionischen Farbstoffadditiven ausgehend von Lösungen oder Dispersionen dieser Stoffe mit einem Salzgehalt ≤ 5 Gewichtsprozent, vorzugsweise ≤ 2 Gewichtsprozent, durch Austausch der die Schwerlöslichkeit verursachenden Kationen durch die die Löslichkeit verbessernden Kationen ohne Zwischenisolierung der den Farbstoffen bzw. Additiven zugrundeliegenden freien Säuren, dadurch gekennzeichnet, daß man den Kationenaustausch

4) Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als Ionenaustauscher stark saure Harze auf der Basis von Polystyrolsulfonsäuren oder Phenol-/Formaldehydcondensaten verwendet.

5) Verfahren nach Anspruch 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man Porenmembranen aus Polysulfon, Polyamid, Polystyrol oder Polyvinylidenfluorid verwendet, die ionische Gruppen, vorzugsweise in Form von Farbstoffmolekülen, enthalten.

6) Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Na⁺-Ionen von Farbstoff- oder Farbstoffadditivsalzen nur teilweise gegen Li⁺ und/oder NZ₃ und/oder NZ₄ mit Z = H oder gegebenenfalls substituiertes Alkyl austauscht.

7) Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Na-Ionen von Reaktivfarbstoffsalzen gegen Li austauscht, vorzugsweise nur so weit, daß sich ein Li⁺/Na⁺-Molverhältnis von 3:1 bis 1:3 einstellt.

8) Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man Lösungen der Zusammensetzung

5 7-35 Gew.-% anionischer Farbstoff oder Additiv

0-30 Gew.-% löslichkeitserhöhende wasserlösliche organische Verbindungen und/oder andere übliche Zusatzstoffe

10

0-5 Gew.-% anorganische Salze

0-5 Gew.-% Puffersubstanzen

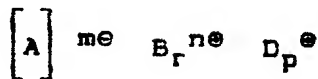
15

Rest: Wasser

herstellt.

9) Konzentrierte Lösungen, die praktisch frei von Stellmitteln sind, enthaltend Mischsalze der Formel

20



worin

A = Anion eines Farbstoffs, vorzugsweise eines Reaktivfarbstoffs, oder Additivs,

B = Na, K, Ca oder deren Mischungen,

D = H, NZ₃, NZ₄ oder vorzugsweise Li,

Z = H oder gegebenenfalls subst. Alkyl,

m = ganze Zahl von 1-6,

30 r/p = ganze Zahl von 1-5, wobei p + r.n = m,

n = 1 oder 2

bedeuten.

35

10) Verwendung der konzentrierten Lösungen gemäß Anspruch 9 oder erhalten gemäß Anspruch 1 bis 9 zur Herstellung von Färbepastern oder Druckpasten zum Färben von Baumwolle, Wolle, Regeneratcellulose, Papier oder Leder.

40

45

50

55